

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5－124951

(43)公開日 平成 5 年(1993) 5 月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K	7/48	9051－4C		
	7/00	E 8615－4C		
		J 8615－4C		
		W 8615－4C		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平3－311842	(71)出願人	000000952 鐘紡株式会社 東京都墨田区墨田五丁目17番 4 号
(22)出願日	平成 3 年(1991)10月29日	(72)発明者	黒田 章裕 神奈川県平塚市荻平14番 9 号
		(72)発明者	水口 昭憲 神奈川県小田原市中町 1 丁目 5 番12号

(54)【発明の名称】 化粧品

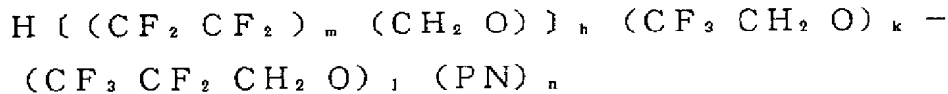
(57)【要約】

【目的】 本発明は、感触、皮膚保護作用に優れた化粧料を提供することを目的とする。

【構成】 環状フルオロアルコキシホスファゼンを 1 種類または 2 種類以上配合することを特徴とする化粧料。

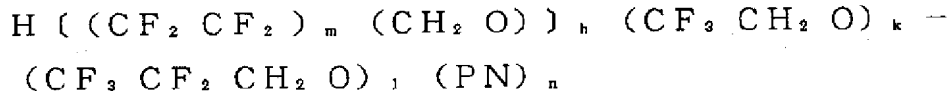
【特許請求の範囲】

【請求項1】下記構造式化1で示される1種または2種以上の環状フルオロアルコキシホスファゼンを配合する

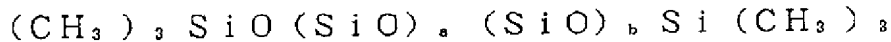


(但し、mは1～3の整数、nは3～5の整数、h、k、1は0～2nの整数であり、h+k+1=2nの関係を満たすものである。)

【請求項2】下記構造式同上で示される1種または2種



(但し、mは1～3の整数、nは3～5の整数、h、k、1は0～2nの整数であり、h+k+1=2nの関係を満たすものである。)



(但し、a=2～8、b=4～10である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、撥水性、皮膚保護性、安全性に優れた環状フルオロアルコキシホスファゼンを配合することで、感触、皮膚保護作用に優れた化粧品に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、化粧料の油剤としてフッ素化合物を用いた例としては、特開昭61-234928号公報に示されているパーフルオロポリエーテルを用いた例、特開昭57-192310号公報、特開昭2-295912号公報に示されているフルオロシリコンを用いた例、特開平2-221212号公報に示されているフルオロカーボンを用いた例等がある。

【0003】フッ素化合物は、一般にフッ素原子の影響により、酸素透過性、酸素保持能に優れた特徴があり、化粧料に配合した場合、皮膚呼吸を阻害しにくい化粧料が得られるという長所がある。

【0004】また、フッ素化合物は一般に界面自由エネルギーが低いため、物質を濡らし易く、かつ撥水性を持つ特徴があり、化粧料に配合した場合、皮膚をフッ素化合物が覆い、保護する作用が得られる。

【0005】しかし、パーフルオロポリエーテルは、ポリエーテルの影響が強いため、撥水性を殆ど示さず、汗に弱いという問題があった。フルオロシリコンは、撥

ことを特徴とする化粧品。

【化1】

以上の環状フルオロアルコキシホスファゼン、及び下記構造式同上で示されるフッ素化シリコンを配合することを特徴とする化粧品。

【化2】

係を満たすものである。)

【化3】



水性に富むシリコン類にさらにフッ素を導入したため、フッ素置換の割合が低いものを除き、撥水、撥油性が極めて高く、フルオロシリコン単体を皮膚に塗布した場合には、皮膚を効果的に保護するが、化粧料に配合した場合、化粧料の他の油剤、溶媒との分離が生じてしまう問題があった。フルオロカーボンも人工血液の材料として知られているように、酸素保持能に富んでおり、皮膚呼吸を助ける働きがあるが、沸点が低いものが多く、時間と共に揮発するため、皮膚の保護作用は弱いという欠点があった。

【0006】また、撥水撥油性に富むフルオロシリコンやフルオロカーボンを化粧料に配合するために、フッ素を導入した界面活性剤を用い、界面活性剤の働きで化粧料に分散または溶解させることも知られているが、界面活性剤を用いた場合、撥水撥油性が弱められる結果、フッ素化合物の特徴の1つである皮膚の保護作用が失われる問題がある。

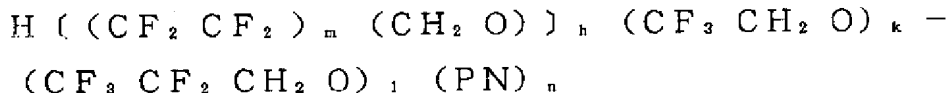
【0007】さらに、パーフルオロポリエーテルは、文献(多田祐二、松村広重、「真空」第28巻第9号、36～43ページ、1985年)によれば、ルイス酸と加熱した場合に主鎖の分解が生じホスゲンが発生することが報告されており、物質自体の安定性に疑問があった。

【0008】本発明者等は、これらの問題点に鑑み鋭意研究した結果、揮発性が小さく、パーフルオロポリエーテルよりも撥水性が強いが、フルオロシリコンほど強くなく、化粧料の溶媒として多用されているエタノールに溶解し、物質自体の安定性が高く、皮膚の保護作用を

有する物質として、環状フルオロアルコキシホスファゼンを選択して化粧料に配合したところ、感触、皮膚保護作用に優れた化粧料を得るに至った。

【0009】さらに、従来滑りを良くする素材として化粧料に使用されているジメチルポリシロキサンと比較した場合、環状フルオロアルコキシホスファゼンはさらに良好な滑り性を有し、化粧料の感触調整に役立つことが判った。

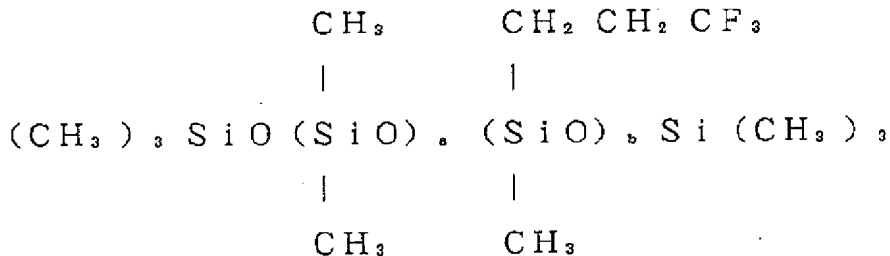
【0010】すなわち、本発明の目的は、感触、皮膚保護作用に優れた化粧料を提供することにある。



(但し、mは1～3の整数であり、nは3～5の整数であり、h、k、1は0～2nの整数であり、h+k+1=2nの関係を満たすものである。)

【0013】本発明の化粧料における環状フルオロアルコキシホスファゼンの配合量は、化粧料の総計100重量%中に0.1～95重量%配合することが可能であるが、好ましくは、0.5～20重量%である。

【0014】本発明の化粧料では、環状フルオロアルコキシホスファゼンのみでは、撥水性が弱い種類の化粧料もある。この場合は、化粧料の総計100重量%中に



(但し、a=2～8、b=4～10である。)

【0016】本発明の化粧料には、環状フルオロアルコキシホスファゼンの他に、通常化粧料で用いられる油剤、粉体類、溶剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、防腐剤、殺菌剤、保存剤、酸化防止剤、ホルモン剤、ビタミン、保湿剤、香料等を同時に配合することができる。

【0017】本発明で用いる油剤、紫外線吸収剤、防腐剤、殺菌剤、保存剤、酸化防止剤、ビタミン、保湿剤、香料としては、例えば、飽和及び不飽和の高級脂肪酸、天然脂肪酸、ロウ類、高級脂肪酸エステル、高級アルコール、多価アルコール、多糖類、安息香酸、サリチル酸、フェノール、パラベン、ヘキサクロロフェン、トリクロロカルバニリド、ヒビテン、パラアミノ安息香酸エチル、サリチル酸フェニル、ビタミン等が挙げられる。

【0018】更に油剤としては下記のシリコーンオイル類も用いることができる。シリコーンオイル類としては、ジメチルポリシロキサン、環状ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルハイドロ

【0011】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成する本発明の化粧料は、環状フルオロアルコキシホスファゼンを1種類または2種類以上配合することを特徴とするものである。

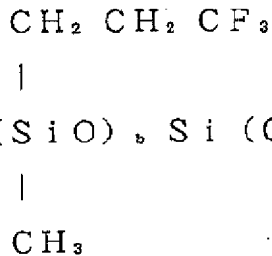
【0012】以下に本発明の構成を詳説する。本発明で用いる環状フルオロアルコキシホスファゼンは、下記式に示す構造を持つ。

【化4】

0.1～10重量%の範囲内で、さらに好ましくは0.5～3重量%の範囲内で、フッ素化シリコーンを配合し、環状フルオロアルコキシホスファゼンと混合して用いることが好ましい。

【0015】この場合のフッ素化シリコーンの構造としては、下記式に示す構造を持つものが好ましい。フッ素化シリコーンの場合撥水撥油性が高いので、化粧料の他の油剤、溶媒との分離が生じるため、フッ素置換の割合が高いものは好ましくない。

【化5】



ジェンポリシロキサン、環状メチルハイドロジェンポリシロキサン、ジメチルシロキサン・メチル(ポリオキシエチレン)シロキサン共重合体、ジメチルシロキサン・メチル(ポリオキシプロピレン)シロキサン共重合体、ミリスチルシリコーン、ジメチルシロキサン・メチルステアロキシシロキサン共重合体、ジメチルシロキサン・メチルセチルオキシシロキサン共重合体、メチルポリシロキサンエマルジョン、シリコーン樹脂、シリコーングリース、ポリエーテル変性シリコーン、メチルステアリル変性シリコーン、アルキル変性シリコーン、高級脂肪酸エステル変性シリコーン、高級アルコキシ変性シリコーン、フェノール変性シリコーン、高級脂肪酸変性シリコーン、アモジメチコーン、アルコール変性シリコーン等が挙げられる。

【0019】本発明の化粧料で用いられる粉体類は、例えば黄酸化鉄、赤色酸化鉄、黒酸化鉄、酸化クロム、カーボンブラック、群青等の有色顔料、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム、酸化ジルコニウム等の白色顔料、

タルク、マイカ、セリサイト、カオリン、雲母、モンモリロナイト等の体質顔料、雲母チタン等のパール顔料、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム等の金属塩、N-アシルアスパラギン酸被覆マイカ等の有機物被覆顔料及び金属石鹸処理顔料、ナイロンパウダー、シルクパウダー、テフロンパウダー、セルロースパウダー、シリコンパウダー、金染色シルクパウダー、ポリエチレンパウダー等の高分子粉体、シリカ、アルミナ等の無機粉体、青色404号等の色素、赤色2号A1レーキ等のレーキ顔料、更には、微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛、アルミナ被覆微粒子酸化チタン、シリカ被覆微粒子酸化チタン等の微粒子粉体、ベントナイト等が挙げられる。

【0020】また、これらの粉体は、シリコン処理、カップリング剤処理、金属石鹸処理、油剤処理、フッ素処理、プラズマ処理等の後処理を行ったものでも使用可能である。

【0021】本発明の化粧料で用いられる溶剤としては、例えば精製水、イオン交換水、蒸留水、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、イソプレングリコール等が挙げられる。

【0022】本発明の化粧料で用いられる界面活性剤としては、例えばアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等が挙げられる。

【0023】本発明の化粧料の例としては、白粉、ファンデーション、プレストパウダー、水使用ファンデーション、2ウェイファンデーション、口紅、頬紅、アイシャドウ、眉墨、アイライナー、マスカラ、ネイルカラー、チークカラー、シャンプー、リンス、トリートメント、コンディショナー、キューティクルコート、ベースファンデーション、化粧水、乳液、クリーム、パック、エッセンス、サンローション、サンオイル、日焼け止めクリーム、ヘアリキッド、ヘアトニック、ヘアグリース、ヘアクリーム、ボマード、チック、ヘアスプレー、セットローション、染毛剤、アフターシェーブローション、プレシェーブローション、ハンドローション、ハンドクリーム等が挙げられる。

【0024】

【実施例】以下、環状フルオロアルコキシホスファゼンの性質及び実施例、比較例によって本発明を詳細に説明する。実施例、比較例に記載の撈水性、感触、皮膚保護作用及び安全性の評価方法は以下の通りである。

1. 撈水性の評価方法

実施例及び比較例で作成した化粧料を左内腕部に塗布し、30℃の流水（毎分3リットル）を化粧料の上に流

した。そして、目視によって化粧料の撈水性が失われるまでの時間を測定した。表1に示す基準に従い、撈水性の評価を行った。結果を表4に示す。

【0025】

【表1】

時 間 (分)	評 価
3分以内	×
3～10分	○
10分以上	◎

【0026】2. 感触の評価方法

実施例及び比較例で作成した化粧料を用い、23～40才の男女計10人を対象として、感触の評価を行った。その結果を表4に示す。表4において、数値は各評価項目に対して10人中何人が判定したかを示すものであり、10ならば10人全員が、1ならば10人中1人が判定したことを示す。

【0027】3. 皮膚保護作用の評価方法

実施例及び比較例で作成した化粧料を左手に塗布し、乾かした後、万年筆用インクで濃く着色した水中に左手を入れた。1分後、手を流水中に入れ、余分な着色水を除去し、左手の汚れ具合を見た。表2に示す基準に従い、汚れがひどいほど皮膚の保護作用に欠けるものとして評価を行った。結果を表4に示す。

【0028】

【表2】

汚れ具合	評 価
着色が激しい	×
着色が弱い	○
殆ど着色していない	◎

【0029】4. 環状フルオロアルコキシホスファゼンの安全性

新規化合物を化粧料に配合する場合、化合物自身の安全性が重要な要因となる。そこで表3に示す各項目について検討を行った。結果を表3に示す。表3より、環状フルオロアルコキシホスファゼンは安全性が高く、化粧料の油剤として適していることが判る。

【0030】

【表3】

検 討 項 目	結 果
皮膚一次刺激試験	問題なし
皮膚累積刺激試験	問題なし
変異原性試験	変異原性は認められない
人パッチテスト (20名)	24時間、48時間後異常なし
急性経口毒性試験	5g/Kg以上 (雄ラット)

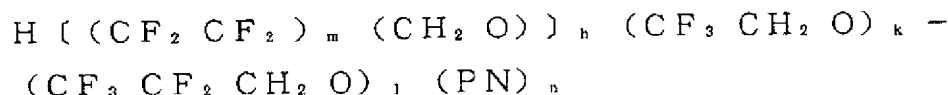
【0031】実施例1 ファンデーション 下記の処方にて、ファンデーションを作成した。

成分A	シリコーン処理セリサイト	47.2部
	シリコーン処理タルク	20.0部
	シリコーン処理酸化チタン	14.0部
	ベンガラ	1.0部
	黄酸化鉄	3.0部
	黒酸化鉄	0.3部
成分B	環状フルオロアルコキシ	12.0部
	ホスファゼン (化6)	
	スクワラン	1.0部
	メチルポリシロキサン	1.0部
	防腐剤	0.2部
	香料	0.3部

成分Aをヘンシェルミキサーに入れ5分間混合し、これに予め均一に混合してある成分Bを徐々に添加して引き続き10分間混合した。次いで、これを粉碎機で破碎した。その後プレス充填して製品とした。尚、環状フルオ

ロアルコキシホスファゼンは下記の構造式の物質を用いた。

【化6】



(但し、 $m=2$ 、 $h=3$ 、 $k=0$ 、 $l=3$ 、 $n=3$ である。)

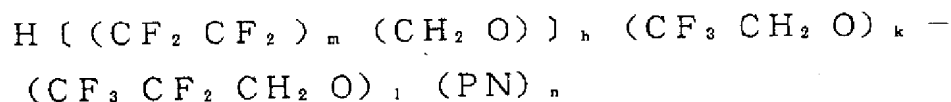
【0032】実施例2 ファンデーション 下記の処方にて、ファンデーションを作成した。

成分A	フッ素処理セリサイト	47.2部
	フッ素処理タルク	20.0部
	フッ素処理酸化チタン	14.0部
	ベンガラ	1.0部
	黄酸化鉄	3.0部
	黒酸化鉄	0.3部
成分B	環状フルオロアルコキシ	10.0部
	ホスファゼン (化7)	
	フッ素化シリコーン (化8)	2.0部
	スクワラン	1.0部
	メチルポリシロキサン	1.0部
	防腐剤	0.2部
	香料	0.3部

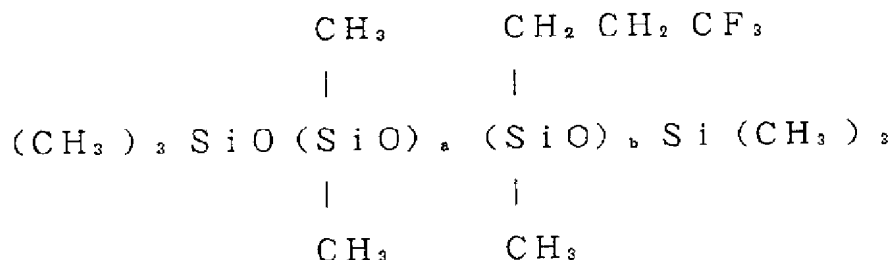
成分Aをヘンシェルミキサーに入れ5分間混合し、これに予め均一に混合してある成分Bを徐々に添加して引き続き10分間混合した。次いで、これを粉碎機で破碎し

た。その後プレス充填して製品とした。

【化7】



(但し、 $m=2$ 、 $h=6$ 、 $k=0$ 、 $l=0$ 、 $n=3$ である。) 【化8】



(但し、 $a=4$ 、 $b=4$ である。)

下記の処方にて、ファンデーションを作成した。

【0033】比較例1 ファンデーション

成分A	シリコーン処理セリサイト	47.2部
	シリコーン処理タルク	20.0部
	シリコーン処理酸化チタン	14.0部
	ベンガラ	1.0部
	黄酸化鉄	3.0部
	黒酸化鉄	0.3部
成分B	流動パラフィン	3.0部
	スクワラン	5.0部
	メチルポリシロキサン	4.0部
	ソルビタンモノオレレート	2.0部
	防腐剤	0.2部
	香料	0.3部

成分Aをヘンシェルミキサーに入れ5分間混合し、これに予め均一に混合してある成分Bを徐々に添加して引き続き10分間混合した。次いで、これを粉砕機で破砕し

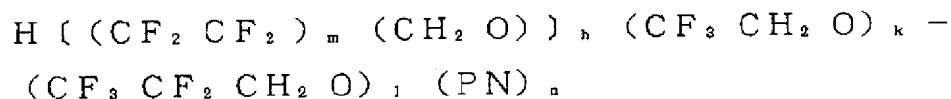
た。その後プレス充填して製品とした。

【0034】実施例3 サンオイル

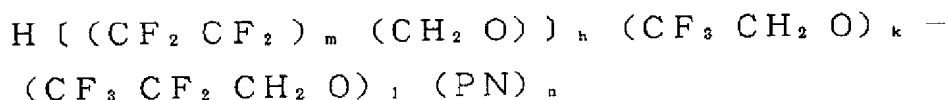
成分A	シリコーン処理微粒子酸化チタン	11.0部
成分B	環状フルオロアルコキシ	37.0部
	ホスファゼン(化9)	
	環状フルオロアルコキシ	2.5部
	ホスファゼン(化10)	
	エタノール	46.0部
	紫外線吸収剤	3.0部
	防腐剤	0.2部
	香料	0.3部

均一に混合溶解してある成分Bに成分Aを徐々に添加し、15分間サンドミルを用いて混合し、製品とした。

【化9】



(但し、 $m=2$ 、 $h=4$ 、 $k=0$ 、 $l=2$ 、 $n=3$ である。) 【化10】



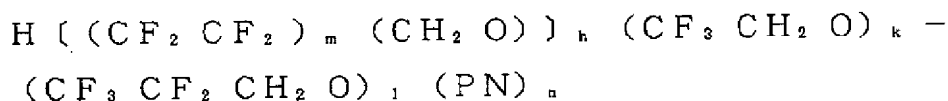
(但し、 $m=3$ 、 $h=4$ 、 $k=2$ 、 $l=2$ 、 $n=4$ である。) 【0035】比較例2 サンオイル

成分A	シリコーン処理微粒子酸化チタン	11.0部
成分B	パーフルオロポリエーテル	39.5部
	エタノール	46.0部
	紫外線吸収剤	3.0部
	防腐剤	0.2部
	香料	0.3部

均一に混合溶解してある成分Bに成分Aを徐々に添加し、15分間サンドミルを用いて混合し、製品とした。 【0036】実施例4 クリーム

成分A	環状フルオロアルコキシ	
	ホスファゼン(化11)	5.5部
	ラノリン	10.0部
	流動パラフィン	27.0部
	白色ワセリン	27.0部
	モノステアリン酸グリセリン	2.5部
	蜜ロウ	8.0部
	ソルビタンモノオレエート	0.5部
	香料	0.3部
成分B	精製水	18.8部
	ホウ砂	0.2部
	防腐剤	0.2部

成分A、Bを70℃に加熱、攪拌した後、両者を混合し、室温まで冷却して、製品とした。 【化11】



(但し、 $m=2$ 、 $h=1$ 、 $k=5$ 、 $l=0$ 、 $n=3$ である。) 【0037】比較例3 クリーム

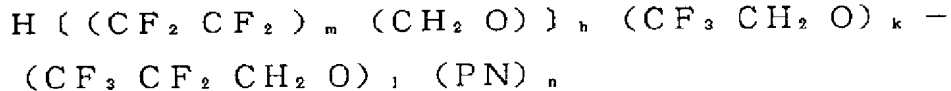
成分A	フッ素化シリコーン	5.5部
	(FL100-450cs、 信越化学工業(株)製)	
	ラノリン	10.0部
	流動パラフィン	27.0部
	白色ワセリン	27.0部
	モノステアリン酸グリセリン	2.5部
	蜜ロウ	8.0部
	ソルビタンモノオレエート	0.5部
	香料	0.3部
成分B	精製水	18.8部
	ホウ砂	0.2部
	防腐剤	0.2部

成分A、Bを70℃に加熱、攪拌した後、両者を混合し、室温まで冷却して、製品とした。本比較例は製品の

分離が発生した。 【0038】実施例5 コンディショニングシャンプー
環状フルオロアルコキシ 1.4部

ホスファゼン(化12)	
硫酸ドデシルポリオキシエチレン	17.0部
ナトリウム	
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	3.0部
防腐剤	0.2部
香料	0.2部
精製水	78.2部

上記の組成にて製品を作成した。本実施例は洗髪後の櫛
通りが良好であった。 【化12】



(但し、 $m=0$ 、 $h=0$ 、 $k=4$ 、 $l=2$ 、 $n=3$ であ
る。) 【0039】比較例4 コンディショニングシャンプー

パーフルオロデカリン	1.4部
硫酸ドデシルポリオキシエチレンナトリウム	17.0部
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	3.0部
防腐剤	0.2部
香料	0.2部
精製水	78.2部

上記の組成にて製品を作成した。本比較例は、油剤が低
部に沈降、分離した。 【0040】実施例6 キューティクルコート

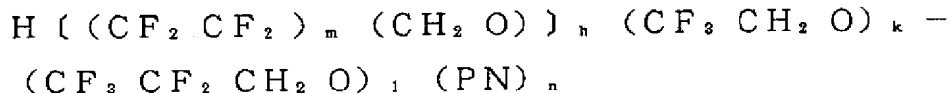
環状フルオロアルコキシ	25.0部
ホスファゼン(化13)	
デカメチルシクロペンタシロキサン	30.0部
エタノール	45.0部

上記の組成にて製品を作成した。本実施例は使用後の櫛
通りが良好で、かつ自然な髪質に仕上がった。 【0041】実施例7 キューティクルコート

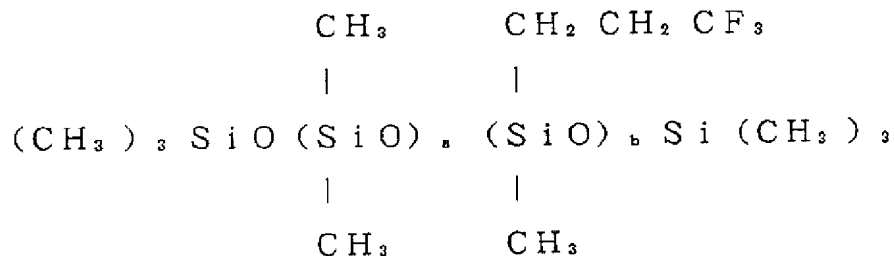
環状フルオロアルコキシ	20.0部
ホスファゼン(化13)	
フッ素化シリコーン(化14)	5.0部
デカメチルシクロペンタシロキサン	30.0部
エタノール	45.0部

上記の組成にて製品を作成した。本実施例は使用後の櫛通りが良好であった。

【化13】



(但し、 $m=0$ 、 $h=0$ 、 $k=3$ 、 $l=3$ 、 $n=3$ であ
る。) 【化14】



(但し、 $a=2$ 、 $b=6$ である。) 【0042】比較例5 キューティクルコート

ジメチルポリシロキサン(100cs)	20.0部
--------------------	-------

ジメチルポリシロキサン (1万cs)	5.0部
デカメチルシクロペンタシロキサン	30.0部
エタノール	45.0部

上記の組成にて製品を作成した。本比較例は使用後、髪の毛のべたつきが感じられた。

【0043】

【表4】

実施例	撥水性	感触が良い	皮膚保護作用
実施例1	○	9	○
実施例2	◎	9	◎
比較例1	×	5	×
実施例3	◎	8	◎
比較例2	×	6	○
実施例4	—	9	○
比較例3	—	5	○
実施例5	—	7	—
比較例4	—	5	—
実施例6	◎	10	◎
実施例7	◎	10	◎
比較例5	◎	0	◎

【0044】表4より、本発明の化粧料は、撥水

性に富み、感触、皮膚保護作用に優れていることがわかる。また、感触試験を行ったパネラーの意見として、化粧料の滑りが自然であると回答した者が多く認められた。実施例6、7においては、従来のシリコン系のキューティクルコート剤と比較して、より自然な髪に仕上がることが認められた。

【0045】また、実施例1、実施例2、実施例6、実施例7より、環状フルオロアルコキシホスファゼンとフッ素化シリコンを組み合わせただけの場合でも、感触の悪化は認められず、撥水性、皮膚保護作用が若干向上していることが判る。

【0046】

【発明の効果】以上述べた通り、本発明は、環状フルオロアルコキシホスファゼンを1種類または2種類以上配合することで、感触、皮膚保護作用に極めて優れた化粧料を提供するものである。